

## METHOD OF RECLAIMING SILICON WAFERS

### BACKGROUND OF THE INVENTION

#### Field of the Invention

本発明は、半導体デバイスの製造プロセスで一旦使用されたシリコンウエハー（使用済シリコンウエハー）を、テスト用シリコンウエハー（半導体チップ製造工程をモニタリングしたり、半導体製造装置の運転条件を設定する等の目的に使用されるウエハー）として再利用することが可能な、シリコンウエハーの再生方法に関するものである。

#### Description of the Related Art

使用済シリコンウエハーの再生方法は、一般に、当該ウエハーに形成された皮膜を除去する皮膜除去工程と、当該皮膜除去後のウエハーを鏡面研磨する研磨工程と、当該研磨されたウエハーを洗浄する洗浄工程と、最終製品の品質を評価する品質評価工程とを包含している。上記工程のうち、シリコンウエハーの再生に特有の工程は、皮膜除去工程である。皮膜除去後のシリコンウエハーは、新品のウエハーと同じ状態となる為、その後の工程（研磨工程及び洗浄工程）は、新品のシリコンウエハーと同じ工程を採用することができるからである。

この皮膜除去工程を改良してシリコンウエハーを再生する方法が種々提案されている。例えば特許文献1（米国特許第5,855,735号明細書）には、砥粒を含有する研磨液と回転するパッドを用いて軽度のマイクロクラックを導入しつつ膜を除去する工程を包含する再生方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。また、特許文献2（米国特許第3,923,567号明細書）には、金属膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化物を除去する方法として酸によるエッチング法を包含する再生方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。更に特許文献3（特開平9-17833号公報）には、皮膜除去に先立って、使用済シリコンウエハーの赤外吸収スペクトルを測定することにより、当該シリコンウエハーに成膜されている膜の種類を推定し、膜の種類に適したエッチングを施して皮膜を除去する再生方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。

これらの方法によって皮膜を除去すれば、皮膜表面に存在する金属濃度を低減することができる、半導体チップの製造工程で使用される主な金属（Al, Ti, W等）を含

む膜が形成された使用済シリコンウエハーを再生するには有効である。即ち、シリコンウエハーの再生工程では、金属膜、金属ケイ化膜、金属酸化膜、金属窒化膜等、種々の金属を含む膜が形成された使用済シリコンウエハーが処理されているが、Al, Ti, W等の金属は再生中にシリコンウエハーの表面に再付着する可能性はあるものの、その内部に侵入するとは考えられなかつた為、上記の皮膜除去方法だけで表面金属濃度を低減することは可能であった。

ところが最近になって、配線材料として、従来汎用されていたAlに代わり、Cuを使用する動きが活発になっている。CuはAlに比べて電気伝導性が良好であり、エレクトロマイグレーション耐性も高く、配線材料として、より適切であると考えられるからである。しかしながら、Cuはシリコン中での拡散係数が他の遷移金属に比べて非常に大きい為、再生過程においては、Cuがシリコンウエハー表面に付着するのみならず、その内部にまで侵入し、容易に拡散してしまうという問題がある。また、Cuによる汚染は再生過程の各工程で広がり、他の製品を更に汚染してしまうという汚染の連鎖も懸念されている。しかも、内部にまで侵入したCuは、上述した皮膜除去方法によつても除去することは困難である。

そこで、銅膜付着シリコンウエハーを再生するという観点に基づき、特許文献4（特開2002-158207号公報）には、銅膜を特定のエッチング薬液で溶解除去する方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。しかしながら、この方法は、銅膜の除去及びシリコンウエハー表面へのCuの付着防止を目的としてなされたものであり、シリコンウエハー内部に侵入したCuを除去することはできない為、この方法によって再生されたシリコンウエハーをテストウエハーとして使用する際には、ウエハー表面に特別な膜（銅拡散バリア膜またはSiO<sub>2</sub>膜）を形成させている（【0009】）。

また、特許文献5（特開2000-164558号公報）には、テストウエハーの金属膜の下層に酸化膜を形成し、アルカリ系溶液または酸性溶液による化学的エッチングによって金属膜全部と最小限の酸化膜一部を除去し、さらに、酸性溶液による化学的エッチングによって酸化膜表面の金属汚染物質を除去する金属膜付シリコンウエハーの再生方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。しかしながら、この方法では、シリコンウエハー内部にCu等の金属が侵入しない様、シリコン酸化膜を下地として形成させており、シリコンウエハー内部にまで侵入したCuを除去することは全く意図していない。

この様に従来のシリコンウエハー再生方法では、Cuを含む膜や、シリコンウエハー表

面に付着したCuを除去することは可能であるが、シリコンウェハー内部に侵入したCuを除去することは不可能であった。

一方、シリコンウェハーの再生方法として開示された技術ではないが、特許文献6（特開平9-64113号公報）には、シリコンウェハー内部に拡散したCu濃度を非破壊的に検出する方法として、半導体基板を600°C以下の温度で加熱する工程と、この半導体基板表面のCu濃度を測定する工程を備えた検出方法が開示されている（特許請求の範囲等を参照）。これは、半導体基板を加熱することにより、シリコンウェハー内部に取り込まれたCuが表面に濃化される現象を利用したものであり、600°C以下の温度で加熱すると、シリコンウェハー内部のCuが拡散して基板表面に集められると記載されている（[009]）。具体的な加熱条件として、P型シリコンウェハーでは500°Cで15分、N型シリコンウェハーでは500°Cで2時間が挙げられている（[0012]）。ところが、この様な高温で加熱すると、後記する通り、シリコンウェハーの品質が損なわれてしまう。従って、上記方法を、使用済シリコンウェハーの再生方法に応用することは不適切である。

また、特許文献7（特開2002-270568号公報）には、半導体ウェハーを製造するに当たり、ウェハーに直接接触するエッチング液や洗浄液中の金属（FeまたはCu）の濃度を所定値以下に制御することにより、ウェハー表面の金属濃度を管理する方法が開示されている（特許請求の範囲等）。しかしながら、この方法にしても、Cu等の金属がウェハー表面に付着しない様にウェハー表面の金属濃度を管理しているに過ぎず（[0005]）、ウェハー内部に侵入した金属を除去することについては全く意図していない。

#### SUMMARY OF THE INVENTION

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、シリコンウェハーの表面のみならず内部に侵入したCuを取除き、シリコンウェハー内部についてもCu汚染がない、シリコンウェハーの再生方法を提供することにある。

上記目的を達成し得た本発明に係るシリコンウェハーの再生方法は、皮膜除去工程、研磨工程、及び洗浄工程を包含するシリコンウェハーの再生方法において、

皮膜除去工程と研磨工程の間に、シリコンウェハーを150～300°Cで20分間～5時間加熱し、更にシリコンウェハー表面部を除去する加熱・除去工程を含むところに要旨を有するものである。

## BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

図1は、加熱温度を変化させたときの、P型／N型シリコンウエハーの比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )を示すグラフである。

図2Aは、Cu添加研磨液で研磨したP型シリコンウエハーを加熱したときの、比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )の経時的変化を示すグラフであり、図2Bは、その一部拡大図である。

図3は、Cu添加研磨液で研磨したP型シリコンウエハーを250°Cで2時間30分間加熱した後、種々の洗浄液で洗浄したときの、ウエハー中のCu濃度を示すグラフである。

図4は、Cu添加研磨液で研磨したP型シリコンウエハーを種々の処理液に浸漬したときの、シリコンウエハーの比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )の経時的変化を示すグラフである。

図5は、シリコンウエハーを種々の処理液に浸漬した後、加熱したときに、ウエハー内部から最表面に移動したCu濃度を示すグラフである。

図6は、シリコンウエハーの再生工程を示す図である。

## DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

本発明者らは、Cu汚染のないシリコンウエハーを再生するに当たり、シリコンウエハー内部に取り込まれたCuの挙動(外方拡散)について詳細に検討してきた。

シリコンウエハー中に侵入したCuが表面に外方拡散することは、例えばM. B. Shabani, T. Yoshimi, H. Abe, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p2025-2029 (1996)に報告されている。この報告書によれば、P型シリコンウエハーを400°Cで1時間加熱すると、シリコンウエハー内部に侵入したCuの90%以上が外方拡散によってシリコンウエハーの最表面に集まり、一方、N型シリコンウエハーを400°Cで1時間加熱したときには、シリコンウエハー内部に侵入したCuの約半分が最表面に集まると述べられている。

この知見に基づき、上記報告者らは前述の特許文献6を出願しており、具体的には、P型シリコンウエハーを500°Cで15分、N型シリコンウエハーを500°Cで2時間、夫々、加熱する方法が開示されている。この様にしてシリコンウエハー内部から表面に外方拡散したCuは、例えば既知のシリコンウエハー洗浄液で洗浄することにより、除去できると考えられる。ところが、500°Cもの高温で加熱すると、シリコンウエハーの品質が損なわれてしまい、シリコンウエハーの再生には適さない。

一般にシリコンウエハーはCzochralski法によって製造されており(「Czochralskiウエ

ハー」と呼ばれる)、通常、10~20 ppm (atomic ppm) 程度の酸素を不純物として含有している。このCzochralskiウェハーを400~800°Cで加熱すると酸素がドナー化し、P型シリコンウェハーの比抵抗が増加し、N型シリコンウェハーの比抵抗は減少するという現象が見られる。上記特許文献6において、Cuを外方拡散させ、シリコンウェハー表面に集めることのできる温度として提示されている温度(約500°C)は、酸素がドナー化する温度と重複している。従って、上記特許文献6の加熱条件をそのまま、シリコンウェハーの再生工程に応用しても、シリコンウェハーの比抵抗が変化してしまい、シリコンウェハーの品質を損なうことが分かった。

本発明者らは上記の知見を考慮しつつ、P型/N型シリコンウェハーの比抵抗を変化させることなく、シリコンウェハー内部に侵入したCuを外方拡散によって効率よく除去し得る再生方法を提供すべく、特に(a)加熱工程、(b)加熱後のCu洗浄工程、及び(c)加熱前の、化学的に処理する浸漬工程(シリコンウェハー表面の調整工程)という三つの工程を中心に、更に研究を進めてきた。その結果、

(1) シリコンウェハー内部に侵入したCuは、皮膜除去工程と研磨工程の間で、所定の加熱を行うことにより、シリコンウェハーの品質を損なうことなくシリコンウェハーの表面近傍まで移動させることができ、その後、その表面を化学的方法若しくは機械的方法で削り取ることにより、Cuを除去できること(加熱・除去工程)；

(2) 特に上記(1)の加熱の前に、シリコンウェハーを所定の化学的処理液に浸漬する浸漬処理を行なえば、Cuの外方拡散を一層促進させることができるので、シリコン内部のCuを一層効率良く除去できること(加熱前の浸漬工程)

を見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を完成するに至った実験経緯に基づき、本発明法について詳述する。

#### (a) 加熱工程

本発明では、酸素ドナーを形成させることなく(即ち、P型/N型シリコンウェハーの比抵抗を変化させることなく)、シリコンウェハー内部に侵入したCuを外方拡散させるための加熱温度として、その範囲を150°C以上、300°C以下に定めた。以下、上記温度範囲を設定した実験経緯について説明する。

##### (a-1) 加熱温度の上限について

まず初めに、比抵抗値を変化させることのない加熱温度の上限を明らかにすべく、加熱

によるP型/N型シリコンウェハーの比抵抗の変化率について調べた。具体的には、比抵抗値が $10 \sim 25 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあるP型およびN型の各Czochralskiウェハーを用い、空気中にて $100 \sim 370^\circ\text{C}$ の温度範囲で20分若しくは1時間加熱したときの、加熱前後における各シリコンウェハーの比抵抗値を、渦電流法を用いてASTM F673に従って測定した。図1に、加熱温度と、比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ :式中、 $\Delta R$ は、加熱前後における比抵抗の差;  $R$ は、加熱前における比抵抗を夫々、示す)の関係をグラフ化して示す。図1より、加熱温度が $300^\circ\text{C}$ を超えると、P型/N型のいずれのシリコンウェハーも比抵抗の変化率が大きくなることが分かる。従って、シリコンウェハーの比抵抗値を変化させない為には、加熱温度の上限を $300^\circ\text{C}$ とする必要がある。

#### (a-2) 加熱温度の下限について

次に、シリコン中のCuを外方拡散させる為に必要な、加熱温度の下限を明らかにすべく、H. Prigge, P. Gerlach, P. O. Hahn, A. Schnegg, and H. Jacob, J. Electrochem. Soc., Vol.138, p1385-1389(1991)の報告に基づき、以下の実験を行なった。上記報告書には、P型シリコンウェハーを、アミンを含むCu添加研磨液で研磨すると、シリコンウェハー内部にCuが侵入し、シリコンウェハーの比抵抗が増加すること; その理由として、P型シリコンウェハー内部にCuが侵入すると、P型シリコンウェハー中に添加されているマイナスに帯電したドーパント(Bに代表されるIII族の元素であり、シリコン結晶中でシリコン原子と置き換わって格子点に存在している)が、シリコン結晶格子間に取り込まれたCu<sup>+</sup>イオンに、静電気的に引き寄せられて錯体を形成し、ドーパントの作用が一部打ち消されてしまう結果、P型シリコンの電気伝導性が低下することが挙げられている。

本発明者らは上記報告書を参考にしつつ、シリコンウェハーを人為的にCuで汚染させたときの、Cuの外方拡散に及ぼす加熱温度の影響を、シリコンウェハーの比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )に基づいて調べた。

具体的には、比抵抗値が $10 \sim 25 \Omega \cdot \text{cm}$ のP型シリコンウェハーを用い、2ppmのCuに相当する硝酸銅を添加したアルカノールアミンを含む市販の研磨液(コロイダルシリカ)で研磨することにより、P型シリコンウェハー中にCuを導入した。ちなみに、この研磨処理により、シリコンウェハー内部にCuが導入されたかを確認する目的で、研磨前後におけるP型シリコンウェハーの比抵抗値を前述の方法と同様にして測定したところ、研磨前後で、比抵抗値は $1.8 \sim 3.5\%$ 増加した。このことから、上記研磨処理によつて、確かにシリコンウェハー内部にCuが導入されたことが確認された。

次いで、上記の各P型シリコンウェハーを空気中にて室温、100°C、150°C、200°C、300°Cの各温度で加熱したとき、シリコンウェハーの比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )が経時的にどの様に変化するかを調べた。この実験は、加熱温度毎に2例ずつ行なった。これらの結果を図2Aに示す。参考までに図2Bに、1.5時間まで加熱したときにおける、比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )の拡大図を示す。尚、比抵抗の変化率( $\Delta R/R$ )が0になることは、研磨前の比抵抗に戻ることを意味しており、換言すれば、シリコンウェハー内部に侵入したCuが拡散によって表面付近に全て移動することを意味している。

上記図より、以下の様に考察することができる。

まず、シリコンウェハーを室温(RT)で処理したときは、4時間保持しても比抵抗の変化率は0に戻らなかった。更に保持時間を10時間まで延長したとしても、一のサンプルでは、比抵抗の変化率は殆ど変化せず、他のサンプルでも、せいぜい約2/3に低下する程度であった。

また、シリコンウェハーを100°Cに加熱したときは、加熱後約10時間で、比抵抗の変化率がほぼ0になった(即ち、元の比抵抗に戻る)ものの、実操業レベルでの目安となる再生時間(最大で約4~5時間)における比抵抗の変化率は未だ3~4%と高く、シリコンウェハー内部のCuを表面に移動させることができたとは言い難い。

これに対し、シリコンウェハーを150°Cに加熱したときは加熱後約4時間で、実験誤差内であるが、ほぼ元の比抵抗に戻っており、200°Cでは約2時間、300°Cでは約20分間の加熱により、夫々、元の値に戻っている。これは、シリコンウェハー中に導入されたCuが、上記の加熱によって表面近傍に移動した為、ドーパントを打ち消す作用が無くなり、比抵抗の値が初期値に戻ったものと思料される。尚、図2には、加熱温度が300°Cを超えたときの結果は示していないが、加熱温度を高くすればする程、元の比抵抗値に回復し易くなり、表面へのCuの拡散移動は、一層速やかに行なわれることが分かった。

即ち、シリコンウェハーの結晶格子間に侵入したCuは、150°C以上の加熱温度で20分間~5時間処理することにより、表面に移動させることができることが明らかになった。

以上(a-1)及び(a-2)の実験結果より、本発明では、酸素ドナーを形成させることなく、シリコンウェハー内部に侵入したCuを、実操業レベルの再生時間内(約4~5時間)で外方拡散させる為の加熱温度を、150°C以上300°C以下に定めた。

### (b) 加熱後のCu洗浄工程

上述した通り、シリコンウェハー内部に侵入したCuを最表面まで移動させる為には、加熱温度をできるだけ高くすることが必要である。一方、シリコンウェハーの比抵抗を変化させない為には、加熱温度を高くするこは望ましくなく、その上限を300°Cとすることが必要である。

ところで、加熱温度の上限を300°Cに設定すると、シリコンウェハー内部のCuを最表面まで完全に移動させることは困難であり、表面近傍（最表面から約1μm程度）に止まってしまうことが、本発明者らの検討結果によって初めて明らかになった。従って、本発明で規定する加熱温度によってシリコンウェハー内部のCuを表面近傍まで移動させても、この表面近傍に残留するCuは、例えば最表面の金属を除去する洗浄液（以下、最表面洗浄液と呼ぶ場合がある）で洗浄しただけでは完全に除去することはできない。そこで、本発明の加熱を行なった後は、シリコンウェハー表面を約1μm程度除去する表面除去操作を行なう必要があることが分かった。

以下、上記結論に至った実験経緯について述べる。

まず初めに、本発明で規定する加熱（150～300°Cで約20分間～5時間）を行なった後、最表面洗浄液で洗浄することにより、シリコン中のCuが除去できるかどうか検討した。金属除去用の最表面洗浄液として代表的なものは、SC（Standard Clean）2溶液（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HCl+H<sub>2</sub>Oの混液）、希HF溶液、HFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混液等が挙げられる。これらはいずれも、シリコンウェハーの最表面（せいぜい、表面から数nm程度の深さ）に存在するCu等の金属を洗浄するのに有用な方法として知られている。もし、上記の最表面洗浄液によってシリコン中のCuを検出限界以下の濃度まで低減することができたら、本発明による加熱は、シリコン中のCuをシリコンウェハーの最表面まで移動させることができると推察されるが、もしも、上記の最表面洗浄液によってシリコン中のCuを検出限界以下の濃度まで低減することができないのなら、本発明による加熱では、シリコン中のCuをシリコンウェハーの最表面まで移動させることはできない、ということになる。

具体的には、比抵抗値11Ω·cm、Φ200mmのP型シリコンウェハーを用い、前述の方法と同様にしてCu添加研磨液で研磨することにより、シリコンウェハー中にCuを導入した。尚、この研磨法では、シリコンウェハーの内部のみならずシリコンウェハー表面にもCuが導入されることから、表面に付着したCuを除去する目的で、予め、SC

(Standard Clean) 1 溶液 ( $H_2O_2 + NH_4OH + H_2O$  の混液) および HF と  $H_2O_2$  の混液で洗浄した。ちなみに上記の研磨後、同一バッチで処理したシリコンウエハーの比抵抗値を測定したところ、一様に 1.2% 程度増加していることから、この研磨処理により、シリコンウエハー内部に Cu が確かに導入されたことが分かった。また、研磨後のシリコンウエハー中に存在する Cu 濃度を明らかにする目的で、シリコンウエハー全体を HF と  $HNO_3$  の混液に浸漬してウエハー全体を溶解させ、その Cu 濃度を、ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 法により定量したところ、 $1.41 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^3$  であった (後記する図 3 中、「未処理」の Cu 濃度に相当する)。

次いで、Cu を導入した上記シリコンウエハーを 250°C で 2 時間 30 分加熱した後、4 種類の最表面洗浄液 [SC2 溶液、希 HF 溶液、HF と  $H_2O_2$  の混液 (1)、及び HF と  $H_2O_2$  の混液 (2)] で夫々、洗浄した。ここで、HF と  $H_2O_2$  の混液 (1) とは、49% HF、30%  $H_2O_2$ 、及び純水を容積比 1 : 1 : 100 で混合したものであり、HF と  $H_2O_2$  の混液 (2) とは、49% HF、30%  $H_2O_2$ 、及び純水を容積比 1 : 10 : 89 で混合したものである。洗浄後の各シリコンウエハーを HF と  $HNO_3$  の混液に浸漬してウエハー全体を溶解させ、その Cu 濃度を上記方法と同様にして定量した (この Cu 濃度は即ち、シリコンウエハー内部の Cu 濃度に相当する)。

これらの結果を図 3 に示す。尚、上記加熱後のシリコンウエハーの比抵抗値は、実験誤差の範囲内で、初期値 ( $11 \Omega \cdot cm$ ) に戻っていることを確認している。

図 3 より、上記の最表面洗浄液で洗浄した場合はいずれも、シリコンウエハー中の Cu を、検出限界以下の濃度まで低減することはできず、このなかで最も高い Cu 除去作用が認められた HF と  $H_2O_2$  (2) 溶液で洗浄したとしても、約 4 割の Cu が残留していた。

この様に最表面洗浄液で洗浄しても、多量の Cu がシリコンウエハーに残留した原因は、加熱温度が低い (250°C) ことにあり、シリコンウエハー内部に侵入した Cu は、上記の加熱 (250°C で 2.5 時間) のみでは、完全に最表面まで移動せず、表面近傍に止まっていると想料される。従って、上記実験により、本発明で規定する加熱を行った後、表面近傍に移動した Cu を完全に除去する為には、シリコンウエハーの最表面を洗浄するだけでは不充分であり、シリコンウエハーの表面層を取り除く必要があることが示唆された。

そこで、所定の加熱を行った後、最表面洗浄液で洗浄する前に、予め、アルカリ溶液として KOH 水溶液中にシリコンウエハーを浸漬し、その表面層を約  $1 \mu m$  程度エッティングして除去した後、最表面洗浄液である HF と  $H_2O_2$  (2) で洗浄した。この様な処理を行

なったシリコンウエハー中のCu濃度を前記の方法と同様にして定量したところ、図3に示す通り、検出限界 ( $2 \times 10^{12} \text{ atom/cm}^3$ ) 以下までCu濃度を低減できることが分かった。

尚、上記実験では、アルカリ溶液によるシリコンウエハー表面層のエッチング除去操作と、最表面洗浄液によるシリコンウエハー最表面の洗浄操作を組合せて実施したが、これは、アルカリ溶液によって除去した筈のCuが、最表面に内び付着するのを防止する為である。しかし、全ての再生工程において、これらの操作を組合せて実施する必要はなく、Cuが最表面に再付着する恐れが非常に少ない等の場合には、アルカリ溶液によるシリコンウエハー表面層のエッチング除去操作だけで、Cu濃度を検出限界以下まで低減できることを実験により確認している。

#### (c) 加熱前の、化学的処理液による浸漬工程 (シリコンウエハー表面の調整工程)

更に本発明では、上記加熱の前に、シリコンウエハー内部に導入されたCuの外方拡散を促進する目的で、特定の化学的処理液に浸漬する浸漬工程を包含することが推奨される。

以下、この工程を特定するに至った実験経緯について説明する。

前述した(b)の実験で明らかにした通り、シリコンウエハー内部に侵入したCuは、本発明で規定する加熱によってシリコンウエハーの表面近傍まで移動することはできるが、シリコンウエハーの最表面までは移動しない。そこで本発明者らは、加熱を行う前に、シリコンウエハーを化学処理液に浸漬し、シリコンウエハーの表面状態を調整することで、Cuの外方拡散を促進することができないかと考え、種々の化学処理液を用いて検討した。

前記図2に示した通り、Cu含有シリコンウエハーを室温 (RT) で処理すると、シリコンウエハー間で、比抵抗の回復に大きな差が認められたが、これは、Cuの外方拡散には、シリコンウエハーの表面状態が影響することを示唆していると考えられる。そこで前述の方法と同様にしてP型シリコンウエハーに人为的にCuを導入した後、図4に示す6種類の処理液、即ち、(i) 水のみ (水リシス)、(ii) SC1液 ( $H_2O_2$ と $NH_4OH$ と $H_2O$ の混合液)、(iii) 希HF液、(iv) SC2液 ( $H_2O_2$ とHClと $H_2O$ の混合液)、(v) KOH水溶液、及び (vi)  $H_2O_2$ 水溶液で洗浄若しくは浸漬したときの、室温におけるシリコンウエハーの比抵抗の変化率 ( $\Delta R/R$ ) を経時的に測定し、シリコンウエハー内部のCuが外方拡散する挙動を調べた。これらの結果を図4に示す。

図4より、上記6種類の処理液のうち、(i) 水リシス、及び (iii) 希HF液で洗浄した

シリコンウエハーは、洗浄後 250 時間経過しても、比抵抗の変化率 ( $\Delta R/R$ ) は殆ど低下せず、比抵抗の回復が非常に遅いのに対し、(ii) SC1 液、(iv) SC2 液、(v) KOH 水溶液、及び (iv)  $H_2O_2$  水溶液に浸漬したシリコンウエハーは、比抵抗の回復が著しく促進されていることが分かる。特に (ii) SC1 液、及び (v) KOH 水溶液に浸漬したときは、比抵抗の回復が一層顕著に見られており、(ii) SC1 液では約 150 時間後に、(v) KOH 水溶液では約 200 時間後に、比抵抗は元に戻った。

以上の基礎実験より、本発明で規定する加熱の前に、(ii) SC1 液、(iv) SC2 液、(v) KOH 水溶液、及び (iv)  $H_2O_2$  水溶液にウエハーを浸漬すると、Cu の外方拡散が促進されることが分かる。このことは、これら化学処理液によってシリコンウエハーの表面状態が調整されていることを示唆している。

次に、上記の化学処理液による浸漬操作によって、実際に、シリコンウエハー表面の Cu 濃度がどの様に変化するか調べた。

まず、前述の方法と同様にしてシリコンウエハー内部に人为的に Cu を導入した後、図 5 に示す 4 種類の処理液、即ち、(i) 水のみ (水リス)、(ii) 希 HF 液、(iii) SC1 液、及び (iv) KOH 水溶液に浸漬し、引続いて加熱 (250°C で 2 時間 30 分間) した。シリコンウエハー表面の Cu 濃度を、V P D - I C P-MS 法 (Vapor Phase Decomposition Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を用いて定量した。これらの結果を図 5 に示す。

尚、図 5 中、「参照ウエハー」とは、上記の様にして Cu を導入したシリコンウエハーを希 HF 液で洗浄した後、400°C で 2 時間 30 分加熱したものである。前述した特許文献 6 には、400°C で 1 時間加熱することにより、シリコンウエハー内部に導入された Cu のうち 90% 以上が最表面に移動すると報告されていることを考慮すると、上述の加熱 (400°C で 2 時間 30 分) を行なった参照ウエハーの表面 Cu 濃度は、シリコンウエハー内部に侵入した Cu のほぼ 100% に相当すると考えられる (即ち、参照ウエハーの表面 Cu 濃度は、シリコンウエハー内部に侵入した Cu 濃度と実質的に等しいと考えて良い)。

図 5 より、希 HF 液に浸漬したときの、加熱後のシリコンウエハーの表面 Cu 濃度は、参照ウエハーの約 6 割にしか過ぎない。このことは、内部に侵入した Cu の約 4 割は、ウエハー内に残留していることを意味する。同様に水リスしたときの、加熱後のシリコンウエハーの表面 Cu 濃度は、参照ウエハーの約 5 割に過ぎない。従って、これらの処理液に浸漬しても、Cu の外方拡散促進効果は殆ど得られないことが分かる。

これに対し、SC1液若しくはKOH水溶液に浸漬したときの、加熱後のシリコンウエハーの表面Cu濃度はいずれも、参照ウエハーの9割以上に相当する。従って、加熱の前に、これらの化学処理液に浸漬し、シリコンウエハー表面を適切に調整すると、Cuの外方拡散が一層促進されることが分かった。尚、上記処理液の他、SC2液、KOH水溶液、またはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液で処理した場合も、同様に、Cuの外方拡散効果が得られることを、実験により確認している。

以上、本発明法を特定するに至った基礎実験について説明した。

次に、上記基礎実験に基づいて定めた、本発明に係るシリコンウエハーの再生方法について詳述する。

上述した通り、本発明は、皮膜除去工程、研磨工程、及び洗浄工程を包括するシリコンウエハーの再生方法において、皮膜除去工程と研磨工程の間に、150～300℃で20分間～5時間加熱し、シリコンウエハー表面部を除去する加熱・除去工程を含むことを特徴とするものである。参考までに、図6に、本発明の再生工程を図示する。

まず、加熱は、150～300℃で20分間～5時間とする。

上記加熱は、加熱により、シリコン内部に侵入したCuが表面まで拡散して移動する現象を利用したものであるが、本発明では、「シリコンウエハーの再生」という本来の目的を達成する為、特に、加熱温度の上限を特定したところに第一の特徴がある。

まず初めに、加熱温度の下限は、前述した図2の基礎実験に基づき、150℃とする。加熱温度が150℃未満の場合、シリコン結晶格子間に侵入したCuを表面まで拡散させる拡散速度が遅く、かなりの長時間を要する為、シリコンウエハーの再生方法に適用するには実用的でない。好ましくは180℃以上、より好ましくは230℃以上である。

一方、加熱温度の上限は、前述した図1の基礎実験に基づき、300℃とする。この上限温度は、シリコンウエハーの結晶格子間酸素がドナーを形成する等して、Cu以外の因子によって電気抵抗が変化するのを阻止すると共に、ドナーの形成等により、シリコンウエハーの再生が困難になるのを防止し、シリコンウエハーの品質を保証する為に定められたものである。また、加熱温度が高くなると、Cuがシリコン中に存在する種々の欠陥と結合したりする等して、シリコンウエハーの品質自体が損なわれる恐れもある。

更に300℃よりも高くなると、シリコン中に固溶するCu濃度（シリコンウエハーの

なかで平衡濃度として存在するCu濃度) が高くなってしまい、実用的でない。加熱温度が300°C以下の場合は、シリコン中に固溶するCu濃度も充分低い為、実用上、支障のない範囲のシリコンウェハーを再生することができる。この点については、例えば以下の文献等によっても裏付けられる。

まず、シリコン中のCuの拡散係数については、これまでにも多くの報告があったが、最近になって、265～1173Kの範囲で信頼性の高い値が報告された (A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, and T. Heiser, Phys. Rev. Lett., Vol.81, p1243-1246(1998))。ここには、シリコンウェハー内部から表面へのCuの移動が、拡散のみによって進行すると仮定したときの拡散係数が報告されており、例えば、拡散距離は150°C、1時間で0.8mmとなり、シリコンウェハーの厚さ(約0.6～0.8mm程度)に相当する(即ち、150°Cで1時間の加熱により、シリコンウェハーの厚さ相当までCuが拡散する)。ここで、シリコン中に固溶するCu濃度について、800～500°Cの温度範囲における既知のデータ (E. R. Weber, Appl. Phys., Vol.A30, p1-22(1983)) を挿入すると、本発明で規定する加熱温度の上限(300°C)における、シリコン中に固溶するCu濃度は、 $4.3 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$  と非常に低いことが分かる。このことは、前述した特許文献6に示されている様な、P型/N型シリコンウェハーの比抵抗を変化させる温度(約500°Cの高温)で加熱せずに、比抵抗を変化させることのない温度(300°C以下)で加熱したとしても、シリコンウェハー内部に侵入したCuを外方拡散により、実用上支障のないレベルまで除去できるという可能性を充分示唆するものである。

以上の観点に基づき、本発明では、加熱温度の上限を300°Cとする。好ましくは280°C以下である。

尚、具体的な加熱条件は、使用するシリコンウェハーの大きさ、比抵抗；加熱に使用する浸漬装置；処理枚数等に応じて、加熱温度と加熱時間のバランスによって定められるが、通常、加熱温度が150°Cの場合は4～5時間、200°Cの場合は3～5時間、250°Cの場合は30分間～3時間、300°Cの場合は20分間～1時間処理することが推奨される。

次に、上述した加熱により、シリコン内部から表面近傍に移動したCuを除去する為に、シリコンウェハー表面部を除去する。前述した図3の基礎実験によって明らかにした通り、本発明で規定する加熱温度(150～300°C)で処理すると、シリコンウェハー内部に

侵入したCuは、表面近傍まで移動するものの、殆ど全てのCuは最表面まで移動しない為、金属除去用に通常使用されている最表面洗浄液で洗浄しただけではCuが残留してしまう。そこで本発明では、加熱によって表面近傍に移動したCuを除去する為に、最表面洗浄液でシリコンウエハーの最表面を洗浄するのではなく、最表面から1μm程度の表面層を取除く除去操作を定めた点に、第二の特徴がある。

ここで、本発明に用いられる表面部の除去方法としては、化学的処理（水酸化アルカリ及び／又は炭酸アルカリによる処理）または機械的処理が挙げられる。

このうち化学的処理としては、代表的には、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ等といったアルカリ水溶液によるエッチングが挙げられる。アルカリ水溶液を用いれば、当該水溶液によって溶解したCuが、シリコンウエハーの最表面に付着するのを防止できるという効果もある。本発明に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化アルカリ【例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、4級水酸化アルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド等）等】、炭酸アルカリ（例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等）が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても構わない。具体的には、上記のアルカリ水溶液中に、シリコンウエハーを浸漬すれば良く、浸漬時間は、シリコンウエハー表面近傍に残留するCu濃度、加熱条件、使用するアルカリ溶液の種類や濃度や量、温度、浸漬装置の構造等によっても相違するが、概ね、3～30分間（好ましくは5分間以上、20分間以下）とすることが推奨される。

一方、機械的処理としては、ラッピング、グラインディング、テープ研磨等が挙げられ、これによっても、シリコンウエハーの表面層を削り取ることができる。

尚、上記の化学的処理または機械的処理によるエッチングの後、更に既知の最表面洗浄液を、単独で、若しくは2種以上併用しても良い。これにより、シリコンウエハーの最表面にCuが再付着するのを、一層有効に防止することができる。この様な最表面洗浄液としては、シリコンウエハー最表面に存在するCu等の金属を除去するのに通常用いられる洗浄液であれば特に限定されず、例えばHCl、HF、HNO<sub>3</sub>等の酸性溶液（これらの酸性溶液は単独で使用しても良いし、併用しても良い）と酸化剤（例えばH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等）の混合液を使用することができる。

以上、本発明に係るシリコンウエハーの再生方法について説明した。

更に本発明の推奨される態様として、上述した加熱の前に、所定の化学的処理液で浸漬する浸漬工程を包含することができる。前述した図4～5の基礎実験で明らかにした通り、これにより、シリコンウエハー内部のCuを効率良く表面近傍に移動させることができ、Cuの外方拡散に適した状態にシリコンウエハー表面近傍を調整できる。

この様なCuの拡散作用を促進する処理液としては、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、SC1液 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とNH<sub>4</sub>OHとH<sub>2</sub>Oの混合液)、SC2液 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とHClとH<sub>2</sub>Oの混合液)、水酸化アルカリ水溶液、または炭酸アルカリ水溶液が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても構わない。この浸漬時間は、シリコンウエハー表面近傍に残留するCu濃度、加熱条件、使用する処理液の種類や濃度や量、温度、或いは浸漬装置の構造等によっても相違するが、概ね、30秒～20分間（好ましくは1分間以上、10分間以下）とすることが推奨される。

本発明の方法は上記の様に構成されており、シリコンウエハーの表面のみならず内部に侵入したCuを取除き、シリコンウエハー内部についてもCu汚染がない、シリコンウエハーの再生方法を提供することができた。

Although the present invention has been fully described by way of example with reference to the accompanying drawings, it is to be understood that various changes and modifications will be apparent to those skilled in the art. Therefore, unless otherwise such changes and modifications depart from the scope of the present invention hereinafter defined, they should be construed as being included therein.